

CHEMICAL CONVERSION OF METAL SURFACE

Patent Number: JP59083775
Publication date: 1984-05-15
Inventor(s): ADACHI MASAE; others: 03
Applicant(s):: NIPPON PAINT KK
Requested Patent: ☐ JP59083775
Application Number: JP19820192741 19821102
Priority Number(s):
IPC Classification: C23F7/08
EC Classification:
Equivalents: JP1667334C, JP3029866B

11017 U.S. PTO
10/076361

02/14/02

Abstract

PURPOSE: To further improve the corrosion resistance and paint adhesiveness of a chemically converted film, in a treating method using the aqueous acid solution of phosphoric acid or its salt and phytic acid or its salt, by conjunctly using a specified zirconate.

CONSTITUTION: Using an aqueous acid solution prepd. by additionally mixing a hexafluorozirconate (IV) in phytic acid or its salt, phosphoric acid or its salt and a chlorate, a metal surface is chemically converted. As said hexafluorozirconate (IV), Na, K, Li and NH₄ salts are illustrated. By mixing one or more of these salts, a composite chemically converted film of iron and zirconium phosphates is formed resulting in the improvement of corrosion resistance and paint adhesiveness.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—83775

⑤ Int. Cl.³
C 23 F 7/08

識別記号

庁内整理番号
7511—4K

④ 公開 昭和59年(1984)5月15日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 金属表面の化成処理方法

⑯ 特 願 昭57—192741

⑰ 出 願 昭57(1982)11月2日

⑱ 発 明 者 安達正枝

寝屋川市池田中町19番17号日本
ペイント株式会社内

⑲ 発 明 者 和田英男

寝屋川市池田中町19番17号日本
ペイント株式会社内

⑲ 発 明 者 山添勝芳

寝屋川市池田中町19番17号日本
ペイント株式会社内

⑲ 発 明 者 安原清忠

寝屋川市池田中町19番17号日本
ペイント株式会社内

⑳ 出 願 人 日本ペイント株式会社

大阪市大淀区大淀北2丁目1番
2号

㉑ 代 理 人 弁理士 青山葆 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

金属表面の化成処理方法

2. 特許請求の範囲

1. ヘキサフルオロジルコニウム (IV) 酸塩、フイチン酸またはその塩、リン酸またはその塩および塩素酸塩を配合して成る酸性水溶液を使用することを特徴とする金属表面の化成処理方法。

2. 酸性水溶液が pH 3.5 ~ 5.5、好ましくは 3.5 ~ 4.5 である上記第 1 項の方法。

3. ヘキサフルオロジルコニウム (IV) 酸塩がナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩またはアンモニウム塩である上記第 1 項の方法。

4. フイチン酸塩がナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩またはアンモニウム塩である上記第 1 項の方法。

5. リン酸塩がナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩またはアンモニウム塩である上記第 1 項の方法。

6. 塩素酸塩がナトリウム塩またはカリウム塩で

ある上記第 1 項の方法。

7. 酸性水溶液がヘキサフルオロジルコニウム (IV) 酸塩を Zr 換算で 0.006 ~ 0.7 g/l、好ましくは 0.05 ~ 0.5 g/l、フイチン酸またはその塩をフイチン酸換算で 0.2 ~ 2 g/l、好ましくは 0.5 ~ 1.0 g/l、リン酸またはその塩を PO₄ 換算で 2.5 ~ 3.5 g/l、好ましくは 2.7 ~ 3.0 g/l、塩素酸塩を ClO₃ 換算で 0.7 ~ 1 g/l、好ましくは 0.8 ~ 0.9 g/l 配合して成るものである上記第 1 項の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は金属表面の化成処理方法に関する。更に詳しくは、鉄、鉄合金 (例、ブラックプレート)、スズメッキ鉄金属 (例、スズメッキ缶) 等金属表面に耐食性および塗膜密着性の優れたノックロム系化成皮膜を形成する方法に関する。

従来、例えばスズメッキ缶の一般的な表面処理法として、クロム酸系処理法が採用されている。この方法は、耐食性や塗膜密着性の極めて優れた化成皮膜を形成するが、クロム酸が有毒であるた

め、人体および生活環境に与える被害が大きく、再三公害問題や労働問題を招いている。更に、スズメツキ缶は本来、食品用あるいは飲料水用缶として使われているため、クロム酸系処理法は食品衛生上においても好ましくない。

これらの事実から社会的要求として、性能的にはクロム酸系処理法に匹敵し、且つ無毒で低公害の金属表面の化成処理法の開発が期待されつつある。

本発明者らは、かかる要求を満足する表面処理法を提供するため鋭意研究を進めた結果、リン酸もしくはその塩類と、フィチン酸もしくはその塩類とをそれぞれ特定濃度で含有し、且つ特定pH値に調整された酸性水溶液で処理すれば、金属表面に耐食性および塗膜密着性の優れた化成皮膜を形成しうることを見出し、特許出願中である(特開昭57-5879号参照)。

本発明は上記公開発明に更に改良を加え、ヘキサフルオロジルコニウム(IV)酸塩を追加配合することにより、化成皮膜の耐食性および塗膜密着性

フィチン酸(即ちミオーイノシトールヘキサリン酸エステル)およびその塩(例、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩)が挙げられ、これらの少なくとも1種を配合すればよい。なお、フィチン酸の加水分解物(ミオーイノシトールジリン酸エステル、ミオーイノシトールトリリン酸エステル、ミオーイノシトールテトラリン酸エステルおよびミオーイノシトールペンタリン酸エステル)を代用もしくは併用しても差支えないが、工業的にはフィチン酸成分の使用が最適である。かかるフィチン酸成分の作用は定かではないが、配合量の一部はキレート剤として作用して化成処理性(具体的には化成皮膜の均一性)を向上させるものと考えられる。この成分の配合量は、フィチン酸換算で0.2~2 g/l、好ましくは0.5~1.0 g/lであればよい。配合量が過少であると、化成皮膜の耐食性が向上せず、他方過剰であると、配合量に相応して効果が上昇せず、経済的に不利である。

上記リン酸またはその塩の成分としては、リン

を更に向上せしめ得ることを見出したものである。

即ち、本発明の要旨は、ヘキサフルオロジルコニウム(IV)酸塩、フィチン酸またはその塩、リン酸またはその塩および塩素酸塩を配合して成る酸性水溶液を使用することを特徴とする金属表面の化成処理方法に存する。

本発明の酸性水溶液の調製に使用するヘキサフルオロジルコニウム(IV)酸塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩が例示され、これらの少なくとも1種を配合すればよい。かかる成分の配合によつて、リン酸鉄とリン酸ジルコニウムの複合化成皮膜が形成されて、耐食性および塗膜密着性の向上につながる。この成分の配合量は、Zr換算で0.006~0.7 g/l、好ましくは0.05~0.5 g/lであればよい。配合量が過少であると、上記複合化成皮膜が形成されず、従つて耐食性および塗膜密着性に優れた化成皮膜を提供できない。他方配合量が過剰であると、酸性水溶液の浴の不安定化を招く傾向にある。

上記フィチン酸またはその塩の成分としては、

酸鉄系化成処理において多用されるリン酸およびその塩(例、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩)が挙げられ、これらの少なくとも1種を配合すればよい。この成分の配合量は、 PO_4 換算で2.5~3.5 g/l、好ましくは2.7~3.0 g/lであればよい。配合量が過少であると、充分量の化成皮膜が形成されず、他方過剰量であると、金属表面のエッチング量が増大して該表面外観を損い、また良好な耐食性と塗膜密着性を有する化成皮膜が形成されない。

上記塩素酸塩成分としては、ナトリウム塩、カリウム塩が挙げられ、これらの少なくとも1種を配合すればよい。この成分の配合量は、 ClO_3 換算で0.7~1 g/l、好ましくは0.8~0.9 g/lであればよい。配合量が過少であると、化成処理の促進効果が得られず、他方過剰であると、緻密な化成皮膜が形成され難く、また処理浴に発生するスラッジの量が多くなる。なお、リン酸塩化成処理において一般に用いられる他の酸化剤である過酸化水素では、その取扱いに問題があり、また処

理浴を不安定にする傾向がある。また、亜硝酸塩（例、ナトリウム塩、カリウム塩）では、酸化力が強すぎてスラッジ発生量を多くするという問題がある。従つて、これら酸化剤の使用は本発明では好ましくない。

以上の成分の配合より成る本発明の酸性水溶液は、そのpH値が3.5～5.5、好ましくは3.5～4.5の範囲で使用に供することが重要である。pH値が低すぎると、金属表面のエッチング反応が激しくなりすぎて該表面外観を損い、また良好な化成皮膜を提供できない。他方pH値が高すぎると、化成反応が充分に進行せず、緻密で良好な化成皮膜を提供できない。このpH値調整に用いる酸としては、リン酸やフィチン酸が好適である（なお、硫酸、塩酸、硝酸等の鉱酸の使用も可能ではあるが、これらでは、処理浴の成分が変化して処理の安定性を欠くおそれがあるので実用上好ましくない）。一方、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウムが好適である（なお、水酸化カルシウム、水

酸化マグネシウム、水酸化バリウム等のアルカリ土類金属の水酸化物あるいは炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属の炭酸塩を用いると、これらのアルカリは酸成分との反応速度が遅く、且つ反応により難溶性塩を形成するので実用上好ましくない）。

本発明によれば、上述の構成より成る酸性水溶液を用いて各種金属表面（具体的には例えば鉄板、ブラックプレート缶、D I スズメッキ缶（Drawing と Ironing の成形加工によつて製造されたスズメッキ缶））を処理することにより、耐食性および塗膜密着性に極めて優れた化成皮膜を形成せしめることができる。その際の処理方法自体は通常の場合と同様に実施することができる。即ち、金属表面をまず必要に応じて常法に従い脱脂処理および水洗して清浄にし、次いで上記酸性水溶液にて浸漬法またはスプレー法で20～90°C、好ましくは30～70°C、より好ましくは40～60°Cで約5秒～5分間処理し、その後水洗、乾燥すればよい。

次に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、例中には比較のための例も含まれている。

以下の実施例で使用する各酸性水溶液の組成は第1表に示す通りである。

なお、

酸性水溶液No.3と7：特開昭57-5879号
に開示の処理液またはその類似物

酸性水溶液No.4と8：特開昭54-68734
号に開示の処理液またはその類似物

酸性水溶液No.5と9：特開昭54-68733
号に開示の処理液またはその類似物

酸性水溶液No.6：特公昭53-25296号に
開示の処理液

酸性水溶液No.10：特開昭54-158341
号に開示の処理液

酸性水溶液No.11：特開昭55-62179号
に開示の処理液

第 1 表

酸性水溶液の配合成分とpH値	酸 性 水 溶 液 の 濃 度										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
配合成分 (g/l)											
$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ (XはZr換算量)	1 (0.38)	0.2(0.08)	—	1 (0.38)	1 (0.38)	—	—	—	5 (1.9)	—	—
$20\%\text{H}_2\text{ZrF}_6$ "	—	—	—	—	—	—	—	2 (0.18)	—	12.5(1.1)	—
$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ (XはTi換算量)	—	—	—	—	—	—	—	—	5 (1.2)	—	—
$40\%\text{H}_2\text{TiF}_6$ "	—	—	—	—	—	—	—	5 (0.58)	—	—	—
50%フイテン酸 (Xはフイテン酸換算量)	1.5 (0.75)	0.5 (0.25)	1 (0.5)	—	1 (0.5)	—	2 (1.0)	—	10 (5)	2.5 (1.25)	—
75% H_3PO_4 (Xは PO_4 換算量)	4 (2.9)	4 (2.9)	4 (2.9)	4 (2.9)	4 (2.9)	—	4 (2.9)	15 (10.9)	—	—	—
NaH_2PO_4 "	—	—	—	—	—	4.3 (3.4)	—	—	—	—	15 (11.9)
43% Na_2CO_3 (Xは CO_3 換算量)	2 (0.68)	2 (0.68)	2 (0.68)	2 (0.68)	—	—	3 (1.02)	—	—	—	—
30% H_2O_2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—
NaOH) pH調整用	添加	添加	添加	添加	添加	—	添加	—	添加	—	—
KOH)	—	—	—	—	—	—	—	添加	—	—	—
酒石酸	—	—	—	—	—	—	—	7.5	—	—	—
3-メチル-5-ヒドロキシシクロ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—
7-アミノプロピルトリメチルシリラン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.5	—
55%HF	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—
$(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$	—	—	—	—	—	0.4	—	—	—	—	—
SnSO_4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2
NH_4HF_2	—	—	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—
NH_4F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
pH 値	3.5	4.0	3.5	4.0	4.0	4.5	3.5	3.0	3.0	2.7	5.6

実施例1 (鉄板 (SPCC板) の処理)

金属表面をアルカリ脱脂剤 (日本ペイント社製「リドリン75N-1」) の20 g/lの溶液でスプレー脱脂し、水洗した後、第1表に示す酸性水溶液または市販の処理剤でもつてスプレー法にて50°Cで30秒間化成処理し、次いで水洗および純水洗した後、100°Cで5分間乾燥する。

得られた処理板において化成皮膜量を測定し、その外観を観察し、また処理板を湿度100%、温度50°Cにおいて放置して錆が発生する時間を測定し、未塗装耐食性(1)として評価する。その結果を第2表に示す。

第 2 表

	酸 性 水 溶 液		市 販 クロメート 系 処理 剤		市 販 リン 酸 系 処理 剤		未 塗 装 耐 食 性 (1) (分)
	1	2	3	4	5	5	
皮膜量 (g/m ²)	0.05	0.03	0.1	0.1	0.01	0.3	120
外 観	良 好	良 好	乾燥時黄錆発生	乾燥時わずかに黄錆発生	乾燥時黄錆発生	乾燥時黄錆発生	良 好

第 3 表

	酸 性 水 溶 液		市 販 クロメート 系 処理 剤		市 販 リン 酸 系 処理 剤		未 塗 装 耐 食 性 (1) (分)
	1	2	3	4	5	6	
皮膜量 (g/m ²)	0.05	0.04	0.1	0.01	0.3	0	120
外 観	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	—	良 好

実施例2 (ブラックプレート缶の処理)

金属表面を常法に従い溶剤脱脂、超音波洗浄し、次いで実施例1と同様に脱脂剤処理、水洗した後、第1表に示す酸性水溶液または市販の処理剤でもって実施例1と同様に化成処理し、次いで水洗および純水洗した後、120°Cで5分間乾燥する。

得られた処理缶について実施例1と同様に化成皮膜量と外観を評価する。また、処理缶の内面を市販の缶用エポキシ塗料で膜厚約5μm塗装し、他の面をマスキングした状態で塗装缶をクエン酸1重量%および塩化ナトリウム1重量%を含む水溶液に50°Cで5日間浸漬する。浸漬後の缶の腐食状況を観察し、塗装耐食性として評価する(腐食なし=5点、腐食激しい=1点として5段階評価)。その結果を第3表に示す。

実施例3 (D I スズメツキ缶の処理)

スズ目付量の異なる各金属表面を実施例1と同様に脱脂剤処理、水洗した後、第1表に示す酸性水溶液でもって実施例1と同じ温度、時間条件で化成処理し(試験例9は浸漬処理、それ以外はス

プレー処理)、次いで実施例1と同様に水洗、純水洗、乾燥する。

得られた処理缶について実施例1と同様に化成皮膜量と外観を評価する。また、処理缶の未塗装耐食性(2)を下記方法で評価すると共に、実施例2と同様にして塗装した缶の塗装耐食性を実施例2と同様に評価し、加えて下記方法でその塗膜密着性を評価する。その結果を第4表に示す。

未塗装耐食性(2)

化成処理缶を底を上にして塩水噴霧試験器に入れ、JIS-Z-2371に基づいて25分間試験した後の缶の表面の発錆状態を評価する。評価基準は次の通りであるが、整数の点数にて評価しにくい場合は中間の得点、例えば4.5点、3.5点というように評価する。

- 5点: 発錆した部分の評価面積全体に占める面積比率が0%
 4点: 0%より大きく5%以下。
 3点: 5%より大きく20%以下。
 2点: 20%より大きく50%以下。
 1点: 50%より大きい。

塗膜密着性

塗装缶の側面を5cm×10cmの大きさに裁断し、得られた試片を沸とうさせた5重量%酢酸水溶液中に30分浸漬後、水洗し、乾燥させる。試片の塗装面を鋭利な刃物で素地に達するまで、1マスが2mm×2mmのゴバン目になるように100個切り、その上に粘着テープを強く押しつけ、これを急激に引きはがした後の塗膜のはく離状態を評価する。評価基準は次の通りであるが、整数の点数にて評価しにくい場合は中間の得点、例えば4.5点、3.5点というように評価する。

- 5点: はく離した塗膜の評価面積全体に占める面積比率が0%。
 4点: 0%より大きく5%以下。
 3点: 5%より大きく20%以下。
 2点: 20%より大きく50%以下。
 1点: 50%より大きい。

第4表

試験項目	1	2	3	4	5	6	7
スズ目付量	50	25	10	50	25	10	50
耐性水溶液	1	1	1	2	2	2	7
皮膜量(μm)	12	18	25	10	15	20	5
外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	ほぼ良好
未塗装耐食性(2)	5	5	4	5	4	3	4.5
塗膜密着性	5	5	4.5	5	4	4	5
塗装耐食性	5	5	4.5	5	4.5	4	3
8	9	10	11	12	13	14	15
50	50	50	50	50	25	25	25
8	9	10	6	11	7	9	6
5	7	8	7	3	7	4	10
劣る	やや劣る	ほぼ良好	良好	やや劣る	やや劣る	劣る	劣る
2	3	1	2	2	1	1	1
2	2	2	2	2	5	1	1
2	3	2	2	2	2	1	1